

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

556930

(43) 国際公開日
2004 年 12 月 2 日 (02.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/103932 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C04B 41/91, H01L 41/22, H03H 3/02
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007220
 (22) 国際出願日: 2004 年 5 月 20 日 (20.05.2004)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (30) 優先権データ:
 特願2003-142894 2003 年 5 月 21 日 (21.05.2003) JP
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立
 行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND
 TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉
 県 川口市 本町四丁目 1 番 8 号 Saitama (JP).
 (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安部 隆

(ABE, Takashi) [JP/JP]; 〒980-0855 宮城県 仙台市 青
 葉区 川内 殿橋通 1 2-4 7 Miyagi (JP). 李 麗 (LI, Li)
 [CN/JP]; 〒981-0935 宮城県 仙台市 青葉区 三条町
 1 9-1 Miyagi (JP). 江刺 正喜 (ESASHI, Masayoshi)
 [JP/JP]; 〒982-0807 宮城県 仙台市 太白区 八木山南一
 丁目 1 1-9 Miyagi (JP).

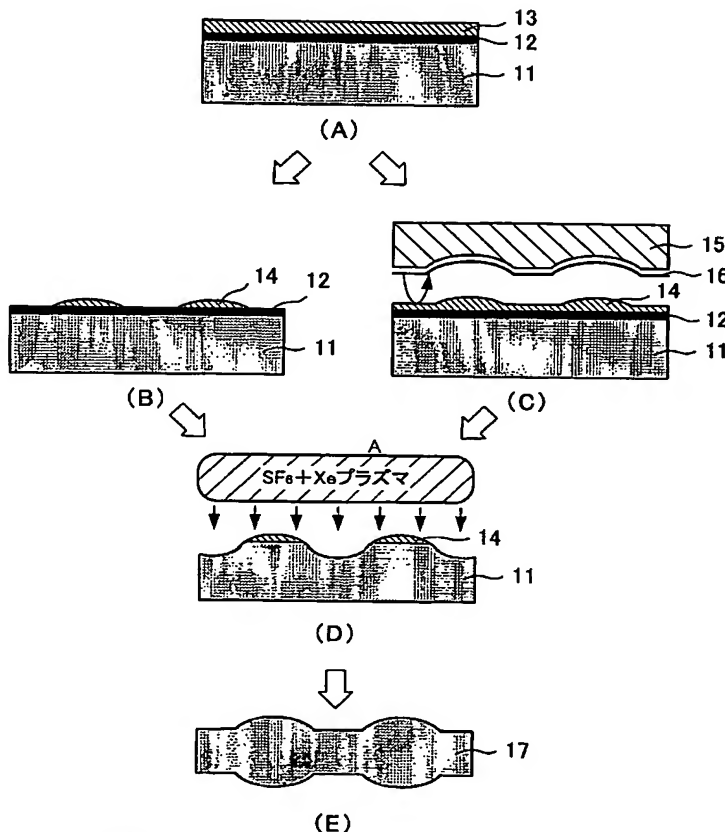
(74) 代理人: 小倉 亘 (OGURA, Wataru); 〒171-0043 東京都
 豊島区 要町三丁目 2 3 番 7 号 大野千川ビル 2 0 1
 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
 可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
 BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
 DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
 ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
 LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
 NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54) Title: PIEZOELECTRIC MATERIAL WORKING METHOD

(54) 発明の名称: 圧電材料の加工方法



A...PLASMA

(57) Abstract: A mask (14) having a predetermined film thickness distribution is arranged on a piezoelectric material substrate (11), which is subjected to dry etching by using a working speed difference between the piezoelectric material substrate (11) and the mask (14), thereby obtaining a target 3-dimensional shape. The thickness distribution of the mask (14) is adjusted by pressurized fixation using a reflow, a precision mold (15). It is also possible to work the piezoelectric material substrate (11) into a 3-dimensional shape having an amplified film thickness distribution by adjusting the gas composition used for the dry etching. Thus, it is possible to work piezoelectric material into a predetermined 3-dimensional shape without introducing defects and obtain a highly accurate piezoelectric element of high quality.

(57) 要約: 圧電材料基板11上に所定の膜厚分布をもつマスク14を設けた後、圧電材料基板11、マスク14の加工速度差を利用したドライエッチングにより目標三次元形状に加工する。マスク14の膜厚分布は、リフロー、精密型15を用いた圧着等によって調整される。ドライエッチングに使用するガス組成の調整によっても、マスク14の膜厚分布を増幅させた三次元形状に圧電材料基板11を加工できる。欠陥を導入することなく圧電材料を所定の三次元形状に加工でき、高精度、高品質の圧電素子が得られる。

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/103932 A1



SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

添付公開書類:

一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

圧電材料の加工方法

技術分野

- 5 本発明は、水晶、PZT（チタン酸ジルコン酸鉛）、 LiNbO_3 等の圧電材料を任意形状に加工し、超音波振動の制御、振動特性の改善を可能にした加工方法に関する。

背景技術

- 10 圧電素子は基準周波数の発振源、電子電気機器用クロック等、広範な分野で使用されており、情報処理・伝達能力を高性能化するための薄型化や高品質化のためのレンズ形状への加工法に関する研究・開発が進められている。

- 電極直径が数 mm 以上の大型振動子では、湿式エッチングで整形した凸部の端面を機械研磨等で曲面に加工する方法が採用されている。電極直径 1 mm 以下の
15 小型振動子では、凹面加工により支持損失を低減した高品質の振動子を製作している。凹面加工の一形態として、最終目標に近いプロフィールに成形した後でドライエッチングする方法も特開 2002-368572 号公報に紹介されている。

- 機械研磨では、定盤に取り付けた研磨布で圧電材料の表面を研磨しているが、圧電材料の結晶にダメージを与えやすい。また、研磨台に配置した小さな振動子
20 全てを目標形状に仕上げることは不可能であり、形状の自由度も低い。凹面加工では、薄層化による高周波化、支持損失の低減による高い Q 値を得やすいが、三次元形状への加工が困難なため振動子中央部に大きな質量を分布させ難い。その結果、質量負荷に対して振動が不安定になりやすい。

- 25 発明の開示

本発明は、このような問題を解消すべく、目標形状に対応する膜厚分布をもつマスクを圧電材料（被加工材）の表面に設けた後でドライエッチングすることにより、大面積への対応、超小型化、集積化、加工自由度の全てに優れ、高精度で三次元形状に加工された圧電材料を得ることを目的とする。

本発明に従った加工方法では、圧電材料と加工速度が異なる材料から成膜されたマスクを圧電材料の被加工面に設け、パターニングされたマスク材料の加熱溶解、精密型の圧着等により、マスクに所定の膜厚分布を付与する。マスクの形成に先立って、加工速度比を増幅させる薄膜を圧電材料／マスクの界面に介在させても良い。

マスクが設けられた圧電材料をドライエッチングすると、マスクの膜厚分布に倣った形状に圧電材料が加工される。ドライエッチングの初期に選択反応性の低いガス組成を使用してマスク、圧電材料の表面層をエッチング除去した後、圧電材料に対する選択反応性の高いガス組成に切り替えると、マスクの膜厚分布が増幅された三次元形状に圧電材料が加工される。

図面の簡単な説明

図1は、圧電材料を三次元加工する工程のフロー図である。

15 発明を実施するための最良の形態

ドライエッチングされた圧電材料は、マスクの膜厚分布を反映した三次元形状に加工される。圧電材料との関係でマスク材料を選択して圧電材料、マスクの加工速度比を調節し、或いは反応性の低いガス組成から圧電材料に対する選択反応性の高いガス組成に切り替えながらドライエッチングするとき、マスクの膜厚分布を増幅させた三次元形状にも加工できる。大面積の圧電材料であっても、複雑で任意の形状への加工が容易である。しかも、ドライエッチングによる加工であるため、結晶欠陥の原因となる歪みの導入や異物の混入がなく、面内方向の質量分布がニーズに応じて制御された高品質の圧電素子が得られる。

振動エネルギーが質量に依存する特性を示す圧電素子では、予めニーズに対応した面内質量分布を適正化して電極を配置するとき、電気エネルギーから機械振動エネルギーへの効率的な変換が促進される。そのため、大きな負荷がかかる吸着物の測定、外界への振動の伝播等の目的に対応した優れた振動子を実現する上で、質量分布を三次元的に整形する加工技術が重要である。

機械加工、レーザ加工によるとき加工自由度は高くなるが、大半の圧電材料は

脆性材料であり、加工時の熱で結晶構造が変化する虞もある。そのため、高品位振動子の作製に適した加工法が要求される。この点、加工時に機械的、熱的な応力の導入がないドライエッチングによるとき、結晶構造に悪影響を与えることなく圧電材料を目標とする三次元形状に高精度加工できる。ドライエッチング法は、
5 他の方法に比較して、小型化、大量一括生産にも適している。

コンパックス型水晶振動子マイクロバランスの加工を例にとって本発明を具体的に説明する。

先ず、被加工基板 11（圧電材料基板）に加工速度比増幅膜 12 を介しマスク 13
10 を形成する（図 1A）。増幅膜 12 は、被加工基板 11 と加工速度が異なる無機質金属、セラミック等から成膜され、ドライエッチングによる被加工基板 11、マスク 13 の加工速度比を調整するために必要に応じて設けられる。

フォトレジストから成膜されるマスク 13 では、たとえば圧電材料基板 11 にフォトレジストを塗布した後、周縁部に照射される光量が中央部より少なくなる条件下でレジスト膜を露光し、現像することにより、厚膜の中央部から周縁部に向けて薄くなる膜厚分布をもつマスク 14 に整形できる。圧電材料（被加工基板 11）
15 に比較してフォトレジスト製マスク 14 のエッチング速度は一般的に低いので、通常条件下のドライエッチングで形成される凹凸が浅くなる。

より立体的な形状の転写が要求される場合、錫、低融点ガラス、フリット等、
20 低融点の無機質金属やセラミックスをリフローすることにより、被加工基板 11 に比較して加工速度が低いマスク 14 を形成する（図 1B）。マスク 14 は、フォトレジスト製マスク 13 の上に積層しても良い。

別な基板に予め形成した精密型 15 をマスク 13 に圧着し、膜厚分布が制御されたマスク 14 に整形する方法も採用できる（図 1C）。精密型 15 を使用する場合、
25 マスク 13 に対向する精密型 15 の作用面に剥離紙 16 を敷き、整形されたマスク 14 から精密型 15 の分離を容易にすることが好ましい。

リフロー、精密型 15 の圧着何れによる場合でも、厚い中央部から周縁部に向けて徐々に薄くなる膜厚分布をもつマスク 14 に整形される。

膜厚分布が制御されたマスク 14 を設けた被加工基板 11 をドライエッチングす

ると、マスク 14 の膜厚分布が反映された形状（図 1D）に被加工基板 11 の表面層が加工され、目標形状（図 1E）をもつ圧電素子素材 17 が得られる。

被加工基板 11 に転写される三次元形状の凹凸は、被加工基板 11 とマスク 14 の加工速度比調節によっても制御される。たとえば、ドライエッチングでは、被加工基板 11 を選択的に加工又は脆弱化するラジカル等の供給源として PFC（パーフルオロカーボン）、SF₆、塩素、ヨウ素系のガス（以下、選択反応性ガスという）と選択性のない物理的エッチング作用を呈する Ar, Kr, Xe 等のガス（以下、非選択性ガスという）が使用されるが、選択反応性ガスと非選択性ガスの比率を変えることにより加工速度比を制御できる。或いは、プラズマ発生の投入パワーによっても加工速度比が制御される。

たとえば、整形されたフォトリソ製マスク 14 をドライエッチングする途中で、非選択性ガスの多いガス組成から選択反応性ガスの多いガス組成に切り替える。非選択性ガスの比率が高いドライエッチングでは、マスク 14 の膜厚分布が被加工基板 11 に転写される。選択反応性ガスの比率が高いドライエッチングでは、被加工基板 11 が優先的にエッチングされる。その結果、マスク 14 の膜厚分布が増幅された三次元形状に被加工基板 11 を加工できる。

次いで、図面を参照しながら、実施例によって本発明を具体的に説明する。

〔実施例 1〕

20 PZT を圧電材料基板 11 に使用し、ポジ型レジストをスピコート法で塗布し、膜厚 7 μ m のレジスト膜を形成した。濃淡のあるグレーティングマスクでフォトリソを露光することにより膜厚分布が制御されたマスク 14 に整形した。整形されたマスク 14 は、断面が周期的なノコギリ歯形状になった膜厚分布をもっていた。

25 次いで、反応性ドライエッチングによりマスク 14 の膜厚分布を被加工基板 11 に転写した。SF₆ をエッチングガスに用い 10Pa 以下の減圧雰囲気中でドライエッチングしたところ、フォトリソ、PZT の加工速度比は 0.2 程度であり、PZT の加工速度は 0.1~0.2 μ m/分であった。その結果、1 μ m 程度の周期的なパターンを PZT に転写できた。

ドライエッチングされた PZT に電極をパターニングし、電圧を印加すると、基板上の微小物体を一定方向に運動させることができた。

〔実施例 2〕

- 5 圧電材料基板 11 に水晶を使用し、ポジ型レジストをスピンコート法で塗布し、膜厚 $4\mu\text{m}$ のレジスト膜を形成した。レジスト膜をパターニングしてコンベックス形状に整形した後、熱処理を施した。熱処理では、加熱温度を徐々に上げてレンズ形状にレジストをリフローさせることにより、膜厚分布が制御されたマスク 14 とした。
- 10 次いで、反応性ドライエッチングによりマスク 14 の膜厚分布を被加工基板 11 に転写した。 SF_6 , Xe の混合ガスをエッチングガスに用い 10Pa 以下の減圧雰囲気中でドライエッチングしたところ、フォトリソ、水晶の加工速度比は 0.3 程度であり、水晶の加工速度は $0.4\sim 0.6\mu\text{m}/\text{分}$ であった。その結果、マスク 14 のレンズ形状を倣った三次元形状に水晶を加工できた。
- 15 マスク 14 のレンズ高さを $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度にすると、振動特性が大幅に向上した圧電素子が得られ、未加工時に比較して Q 値が 2 倍以上も高くなった。作製された圧電素子では、副振動も一桁近く低減されていた。

〔実施例 3〕

- 20 圧電材料基板 11 に水晶を使用し、ポジ型レジストをスピンコート法で塗布し、膜厚 $4\mu\text{m}$ のレジスト膜を形成した。レジスト膜をパターニングしてコンベックス形状に整形した後、熱処理を施した。熱処理では、加熱温度を徐々に上げることによりレンズ形状にレジストをリフローさせることにより、膜厚分布が制御されたマスク 14 とした。
- 25 次いで、10Pa 以下の減圧雰囲気中で反応性ドライエッチングすることによりマスク 14 の膜厚分布を被加工基板 11 に転写した。エッチングガスには、 SF_6 , Xe の混合ガスを用いた。エッチング初期に混合ガスの組成比を $\text{SF}_6 : \text{Xe} = 9 : 1$ として 3 分間エッチングすることにより、マスク 14 のコンベックスと水晶板との境界に高さ $1\mu\text{m}$ の斜面を形成した。その後、ガス流量制御装置で数秒以内に組

成比を 1:1 に変更したところ、加工速度比が 0.4→0.2, 水晶の加工速度が 0.4 μm /分→0.2 μm /分以下と大幅に低下した。加工速度比, 加工速度の低下に伴い、マスク 14/水晶板の境界が緩やかな勾配をもつ斜面に整形された。

- 作製された圧電素子は、中央部に付与された曲面分布のため、共振周波数の鈍
5 化が抑制された素子として使用できた。

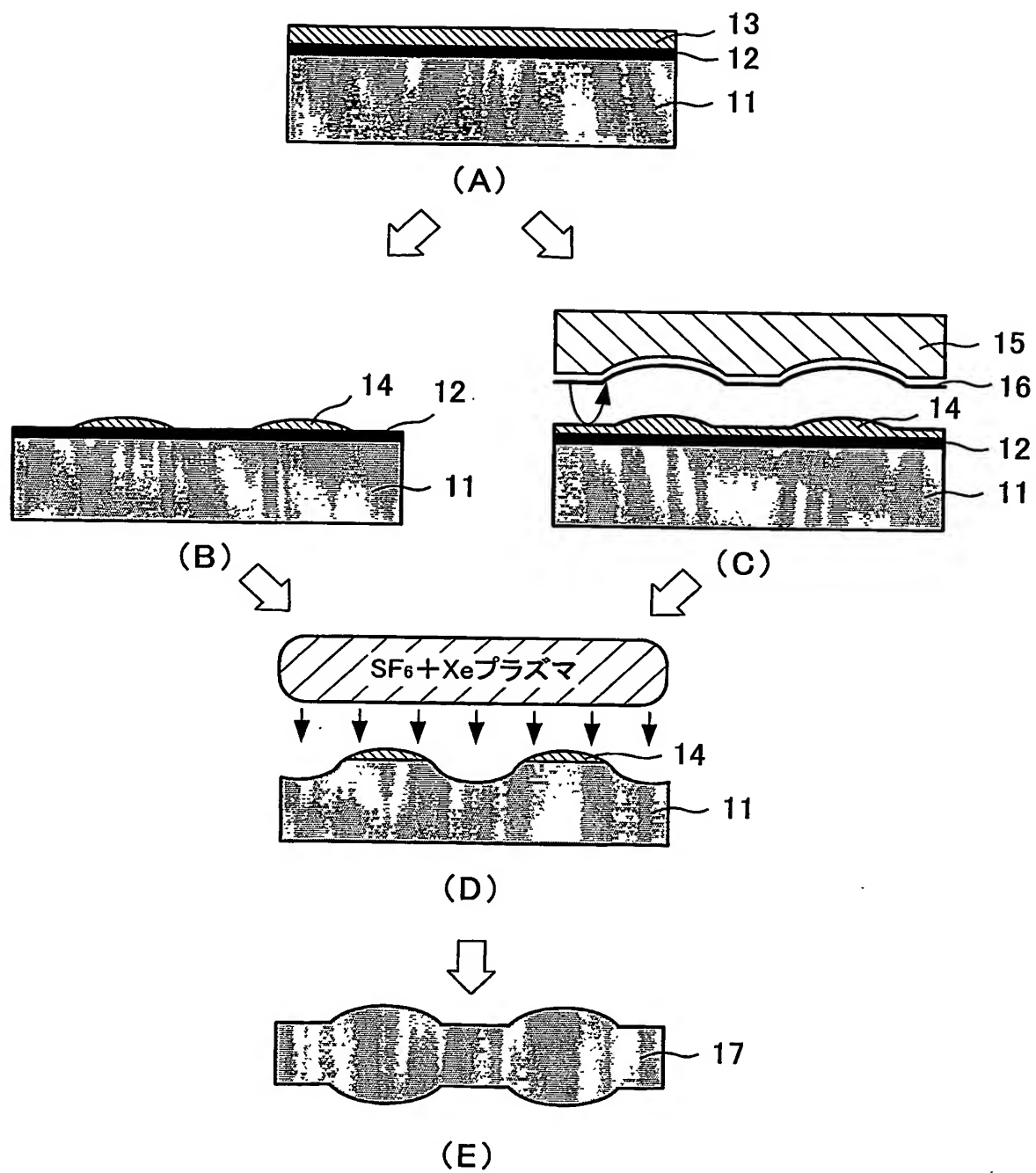
産業上の利用可能性

- 膜厚分布が制御されたマスク 14 を設けた圧電材料基板 11 をドライエッチング
しているため、従来の湿式エッチングー機械研磨に比較して目標三次元形状に高
10 精度で加工でき、中央部に大きな質量を分布させることも容易である。このよう
に加工された圧電材料から作成される圧電素子は、質量負荷に対する振動が安定
しているので、極微量のバイオ, 化学物質を検出する分子認識センサ等を始めと
して広範な分野で使用される。

請求の範囲

1. 圧電材料と加工速度比が異なるマスクを圧電材料の被加工面に直接、又は加工速度比を増幅させる薄膜を介して設け、所定の膜厚分布をマスクに付与し、圧電材料及びマスクをドライエッチングすることにより圧電材料の被加工面をマスクの膜厚分布を反映した三次元形状に加工することを特徴とする圧電材料の加工方法。
2. 圧電材料の表面にパターンニングされたマスク材料を加熱溶融することにより所定の膜厚分布を付与する請求項 1 記載の加工方法。
3. 圧電材料の表面に塗布されたマスク材料に精密型を圧着することにより所定の膜厚分布を付与する請求項 1 記載の加工方法。
4. 反応性の低いガスを用いたドライエッチングでマスクに所定の膜厚分布を付与した後、圧電材料に対する選択反応性の高いガスを用いたドライエッチングに切り替える請求項 1～3 何れかに記載の加工方法。

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B41/91, H01L41/22, H03H3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B41/80-41/91, H01L41/22, H03H3/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-90980 A (Ricoh Optical Industries Co., Ltd.), 27 March, 2002 (27.03.02), Page 2; Claims; page 10; Figs. 3, 4 (Family: none)	1-4
A	JP 2002-368572 A (Yoshiaki NAGAURA), 20 December, 2002 (20.12.02), Pages 2 to 3; Claims & US 2003/0132811 A1	1-4
A	JP 2003-91070 A (Ricoh Optical Industries Co., Ltd.), 28 March, 2003 (28.03.03), Page 2; Claims; page 10; Figs. 3, 4 (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 August, 2004 (27.08.04)

Date of mailing of the international search report
14 September, 2004 (14.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2004/007220

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C04B41/91, H01L41/22, H03H 3/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C04B41/80-41/91, H01L41/22, H03H 3/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2002-90980 A (リコー光学株式会社) 2002. 03. 27, 第2頁【特許請求の範囲】, 第10頁【図3】及び【図4】 (ファミリーなし)	1-4
A	J P 2002-368572 A (長浦善昭) 2002. 12. 20, 第2-3頁【特許請求の範囲】 & US 2003/0132811 A1	1-4
A	J P 2003-91070 A (リコー光学株式会社) 2003. 03. 28, 第2頁【特許請求の範囲】, 第10頁【図3】及び	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 08. 2004

国際調査報告の発送日

14. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 板谷 一弘

4 T 8821

電話番号 03-3581-1101 内線 3464

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	【図4】 (ファミリーなし)	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.